

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-523261
(P2001-523261A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノート* (参考)
C 0 7 D 301/12		C 0 7 D 301/12	
B 0 1 J 27/188		B 0 1 J 27/188	Z
C 0 7 D 303/04		C 0 7 D 303/04	
303/14		303/14	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-547672
(86) (22) 出願日 平成10年4月23日 (1998.4.23)
(85) 翻訳文提出日 平成11年10月22日 (1999.10.22)
(86) 国際出願番号 PCT/EP 98/02421
(87) 国際公開番号 WO 98/50376
(87) 国際公開日 平成10年11月12日 (1998.11.12)
(31) 優先権主張番号 08/850,983
(32) 優先日 平成9年5月5日 (1997.5.5)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 アルコ ケミカル テクノロジー, エル.
ビー.
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州
グリーンビル ケネット バイク 4001
トゥ グリーンビル クロッシング シュ
ート 238
(72) 発明者 ボーサム シャム ウイルフレッド
アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア
州 ウェスト チェスター ウインターブ
リッジ レーン 2603
(74) 代理人 弁理士 秋沢 政光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスフェート安定化パーオキシタングステート化合物を触媒として用いるエポキシ化方法

(57) 【要約】

主に有機溶媒によって構成される液相によって特徴づけられる単一液相反応系内で過酸化水素を酸化剤として用いてオレフィンを選択的にエポキシドに転化する。この反応はW:Pの原子比率が2:1のホスフェート安定化タングステン酸種によって触媒される。

【特許請求の範囲】

1. 実質的に有機性の単一液相反応系内で、 $[\text{PW}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{-2}$ に対応する種で構成される塩又は酸形状の、触媒的に有効な量の化合物の存在下で、オレフィンに対応するエポキシドを形成するのに有効な時間と温度でオレフィンを水素と接触させるステップで構成されるエポキシ化方法。
2. 上記実質的に有機性の単一液相反応系が10重量%以下の水を含んでいる請求項1記載のエポキシ化方法。
3. 上記単一液相反応系が C_1-C_4 アルコール、 C_2-C_3 ニトリル、 C_2-C_6 エーテル、及びそれらの混合物で構成されるグループから選択される有機性溶媒で構成されている請求項1記載のエポキシ化方法。
4. 上記化合物がさらに H^+ 、アルキル・アンモニウム、及びそれらの組み合わせで構成されるグループから選択される陽イオンで構成される請求項1の記載のエポキシ化方法。
5. 上記オレフィンが C_3-C_{10} 脂環式アルケンである請求項1記載のエポキシ化方法。
6. 上記温度が0℃から125℃の範囲である請求項1記載のエポキシ化方法。
7. 上記化合物が基本的に有機性の単一液相反応系に可溶性である請求項1記載のエポキシ化方法。
8. 上記化合物がポリマー性又は無機基質内で不動態化される請求項1記載のエポキシ化方法。
9. 10重量%以下の水と有機溶媒で構成される単一液相反応系内において、触媒的に有効な量の実験式 $\text{Y}_{2-x}[\text{PW}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ を有する化合物の存在下で C_2-C_{10} アクリル・アルケンを過酸化水素と接触させるステップを含むエポキシ化プロセスにおいて、Yは H^+ 、アルキル・アンモニウム、又はそれらの組み合わせであり、Yが一価陽イオンの場合に $x=0$ であり、Yが0℃から125℃の温度範囲で C_3-C_{10} 脂環式アルケンに対応するエポキシドを形成するのに有効な時間二価陽イオンである場合には $x=1$ であるエポキシ化方法。

10. C_2-C_{10} モノオレフィンがプロピレンである請求項9記載のエポキシ化方法。

11. 上記有機溶媒が C_2-C_4 アルコール、 C_2-C_3 ニトリル、 C_2-C_6 エーテル及びそれらの混合物で構成されるグループから選択される請求項9記載のエポキシ化方法。

12. Yが $NR_1R_2R_3R_4$ に対応するアルキルアンモニウム陽イオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が同じかあるいは別のもので、 C_1-C_{24} アルキル基から選択される請求項9記載のエポキシ化方法。

13. 上記化合物が $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 H_3PO_4 及び過酸化水素を反応させて前駆体をつくり、その前駆体をアルキル・アンモニウム・ハロゲン化合物を反応させることによって形成される請求項9記載のエポキシ化方法。

14. 上記化合物がタングステン酸、過酸化水素、及び H_3PO_4 を反応させて前駆体をつくり、その前駆体をアルキル・アンモニウム・ハロゲン化合物と反応させることによって形成される請求項9記載のエポキシ化方法。

15. 上記化合物が $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 H_3PO_4 及び過酸化水素を反応させて前駆体をつくり、その前駆体をアルキル・アンモニウム・ハロゲン化合物を反応させて塩形状の化合物を形成し、上記化合物を焼成して酸形状の上記化合物を提供することによってつくられる請求項9記載のエポキシ化方法。

16. 上記化合物がタングステン酸、過酸化水素、及び H_3PO_4 を反応させて前駆体をつくり、その前駆体をアルキル・アンモニウム・ハロゲン化合物と反応させて塩形状の上記化合物をつくり、そしてその化合物を焼成して、酸形状の上記化合物をつくることによってつくられる請求項9記載のエポキシ化方法。

17. エポキシ化中上記単一液相反応系から水を除去する請求項9記載のエポキシ化方法。

18. 上記 C_3-C_{10} 脂環式アルケンがプロピレンである請求項9記載のエポキシ化方法。

19. 上記化合物の量が過酸化水素1モルあたり0.0001-1グラム/タングステン原子の範囲である請求項9記載のエポキシ化方法。

20. 上記溶媒がメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール

ール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、アセトニトリル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、グリム、及びそれらの混合物で構成されるグループから選択されるエポキシ化方法。

【発明の詳細な説明】

発明の名称

ホスフェート安定化パーオキソタングステート化合物を触媒として用いるエポキシ化方法

発明の分野

本発明は過酸化水素と $[PW_2O_{13}(OH)]_2$ に対応する種で構成される塩又は酸形状の触媒を用いてオレインを単一液相のエポキシド類に転化するための方法に関するものである。

発明の背景

米国特許第5, 274, 140号は二相技術（すなわち、水相と有機相の両方を含む二相反応系）による過酸化水素との反応によるオレフィン・エポキシ化のための方法を開示している。この触媒系はW、Mo、V、あるいはそれらの誘導体から選択されるすくなくともひとつである第一の成分と、P及びAsの誘導体から選択されるすくなくともひとつである第二の成分によって構成されている。触媒成分同士の原子比率は1.2と0.1との間であるが、1.5と0.25との間であることが好ましい。

米国特許第4, 562, 276号と第4, 595, 671号とは両方とも均一水相と不均一相とにおけるオレフィン系化合物のためのエポキシ化触媒について開示している。その触媒は式 $Q_3XW_4O_{24-2n}$ に対応するもので、この式でQは陰イオン塩内の陽イオン、XはPかAsのいずれかであり、nは0か1か2である。X=PとしてのW:Pの原子比は4でなければならない。反応物が単一の、実質的には有機相で維持されているエポキシ化でのかかる組成物の利用については開示されていない。

米国特許第5, 324, 849号はタングステンと活性酸素原子及び陽イオン塩から誘導された陽イオン基を含むジホスホン酸に基づくひとつのタイプの化合物を開示している。こうした化合物は有機相と水相の両方を含む二相反応系内でオレフィン酸化反応を触媒すると言われている。これらの化合物は2つのリン原子と5つのタングステン原子を有しており、従ってW:Pの原子比率は5:2で

ある。

しかしながら、上記特許に述べられているタイプの二相反応系は多数の欠陥を有しており、これらの欠陥が大規模な商業施設での有効性を限られたものになっている。相間移動剤を使用する必要性はこの操作のコストをかなり増大させる。特にプロピレンなど比較的揮発性の高いオレフィンの場合は、物質移動問題が頻繁に発生する。さらに、二相反応器及び相分離装置の運転に関連したエンジニアリング上のかなりの困難さがある。従って、単相エポキシ化方法の運転中にエポキシドに対する高い選択性を提供することができる活性度の高い触媒を開発する必要がある。

発明の要約

本発明は、実質的に有機性の単一液相反応系内で、触媒的に有効な量の、 $[PW_2O_{13}(OH)]^{-2}$ に対応する種で構成された塩又は酸形状の化合物の存在下で、オレフィンに対応するエポキシドを形成するのに有効な時間と温度で、オレフィンを過酸化水素と接触させる工程を含むオレフィンをエポキシ化する方法を提供するものである。

発明の詳細な説明

本発明によるエポキシ化方法において触媒として用いられる化合物は実験式 $[PW_2O_{13}(OH)]^{-2}$ に対応する種で構成されている。この種はW:Pの原子比率が2:1であり、ホスフェート安定化過酸化タングステン酸と表現することができる。この化合物は酸あるいは塩形状のいずれであってもよい。この化合物の陽イオン部分は重要ではなく、その化合物を全体として中性化するのに十分な量であればどのような正電荷に荷電されていてもよい。しかしながら、本発明のひとつの好ましい実施の形態においては、この化合物は実験式 $Y(G-x)[PW_2O_{13}(OH)]$ を有しており、この式でYは H^+ 、アルキルアンモニウム、あるいはそれらの組み合わせであり、Yが一価陽イオンの場合に $X=0$ であり、そして、Yが二価陽イオンの場合 $X=1$ である。Yはその化合物の望ましい可溶性特性を与えるように適宜変えてもよい。アルキル・アンモニウム陽イオンは通常は単相反応系での塩の可溶化が望ましい場合に選択される。適切なアルキル・アンモニウム種は正に荷電された窒素種で少なくとも1つのアルキル基が窒素と結合

しているものである。より好ましくは、Yは $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ に対応する四アンモニウム種で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は同じであっても違っていてもよく、 C_1 - C_{24} アルキル基から選択される。Yは2つのテトラ置換窒素原子を含む四アンモニウム種であってもよい。 $[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]^{-2}$ に対応する陽イオンを提供する種は又補はによる実質的には有機性の単一液相反応系内では不溶性のポリマー性又は無機性気質内で不動態化されていてもよい。例えば、Tetrahedron Letters, 8557 (1996) に述べられているような層状化二水酸化物を本明細書に述べられているホスフェート安定化過酸化タングステン酸として使用するために用いることができる。Amberlite TRA-400 (C1) などの四アンモニウム機能性を有するイオン交換樹脂も用いることができる。

上に述べたホスフェート安定化過酸化タングステン酸化合物は先行技術においても知られており、例えば、Sallesら、Inorganic Chemistry 33, 871-878 (1994) に述べられている方法などいずれかの適切な手順で合成することができる。

例えば、タングステン酸 (H_2SO_4) が水性過酸化水素と結合され、次いでリン酸 (H_3PO_4) と結合させて前駆体をつくりだす。又別の方法として、 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Janssen and Aldrich Chemical Companyから入手できる) をリン酸、そして次ぎに過酸化水素で処理して、その前駆体をつくりだしてもよい。この前駆体はその後アルキル・アンモニウム・ハロゲン化物などの望ましい陽イオン“Y”を提供することができる化合物あるいは物質と反応させられる。こうした手順は塩形状の化合物をつくりだす。その酸形状はアルキル・アンモニウムを除去する上で有効な条件下で塩形状の化合物を焼成することによってつくることができる。その塩形状の化合物を400℃以上の温度（好ましくは800℃以下）で0.5-24時間加熱することはこの目的のために有効である。一般的には酸素の存在下での焼成が好ましい。

上に述べたホスフェート安定化過酸化タングステン酸化合物の他にもオレフィンのエポキシ化における触媒作用を有する他の物質が存在する。例えば、米国特

許第5, 274, 140号、第4, 562, 276号、第4, 595, 671号及び第5, 324, 849号に述べられているリンとタングステンを含んだ触媒を本発明の方法で必要とされる混合物において用いることができる。

エポキシ化反応に用いることができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、そして一般的には炭素原子数が最大20の直鎖又は側鎖モノあるいはジ-オレフィン、シクロヘキセン、ノルボレン、リモネン、カンフェン、ビニル・シクロヘキセン、スチレン、インデン、スチルベンなどの不飽和アルキル、脂環式、アルキルアリル炭化水素；アルキル塩化物などの不飽和アルキル・ハロゲン化物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、メチル・アクリレートなどの不飽和酸；アリル・アルコール、エタアリル・アルコールなどの不飽和アルコール類；不飽和アルデヒド類；不飽和ケトン類などである。オレフィンは、例えば、ヒドロキシ、ハロゲン、ニトロ、アルコキシ、アミン、カルボニル、カルボキシル、エステル、エステル、あるいはニトロ基など望ましいエポキシ化反応に干渉しないいずれの置換基と置換してもよい。ジエン（例えば、1, 4-ブタジエン）、共役あるいは非共役トリエンなどのポリオレフィンなどもうまく用いることができる。3-10の炭素原子を含む脂環式アルケン類が使用する上で最も好ましい。

本発明によるエポキシ化方法は単一液相を有していることを特徴としている。すなわち、個別の有機相と水相とは存在しない。さらに、この単一液相は水を含んでいても差し支えないが、反応系は基本的には（例えば、50重量%以上は）1つまたは複数の有機溶媒で構成されている（つまり、この液相は『基本的には有機性』である）。エポキシ化されるオレフィンと過酸化水素との対比で過剰に用いられる場合は溶媒として機能することができるが、好ましい実施の形態においては、追加的な有機溶媒が存在している。有機溶媒は過酸化水素、水（存在している場合）、及びオレフィンがエポキシ化条件下で有機溶媒と結合された場合に単一の均一な液相を形成するように好適に選択される。一般的に言えば、水及び／又は過酸化水素と少なくともある程度溶け合う比較的極性の高い有機溶媒を使用するのが好ましい。そうした溶媒としては、例えば、C₁-C₅アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブチル・アルコー

ル、 t -アミル・アルコール、フッ素アルコールなど)、 C_2-C_3 ニトリル類(例えばアセトニトリル)、及び C_2-C_6 (例えば、テトラヒドロフラン、グリム、ジオキサン、ギルコール・エーテル)などである。この溶媒は好ましくはエポキシ化条件下で液体である、非反応性であるべきである。

エポキシ化温度は有用な要素ではなく、最適温度は、とりわけオレフィンの反応性及び性質によって影響される。しかしながら、一般的には 0°C から 125°C の間の温度でオレフィンのエポキシドに対する選択的転化が十分に達成できる。反応時間は一般的には数分から数時間である。圧力も重要な要素ではないが、プロピレンなどのより揮発性の高いオレフィンの場合、エポキシ化が起きている液相内でのオレフィンの望ましい濃度を維持するのに十分な高さの圧力を用いるのが望ましい。大気圧から 100 気圧の圧力が一般的には本法の操作に適している。

この触媒は過酸化水素 1 モルあたりタングステン 1 原子あたり 0.0001 乃至 1 グラムの量で、そして好ましくは H_2O_2 1 モルあたりタングステン 1 原子あたり 0.0005 と 0.05 グラム/原子 W の範囲で用いられる。

上記単一液相反応系におけるオレフィンの濃度は重要な要素ではなく、通常は実理的な理由から重量で 1% から 50% の濃度が選ばれる。同様に、過酸化水素の濃度も重要な要素とはみなされない。本発明によるプロセスの 1 つの利点は、 H_2O_2 濃度がかなり低い場合でも(例えば、液相全体の重量に対して $1-15$ 重量%の場合でも)エポキシドに対する高い選択性を適用できることである。しながら、より高い濃度でも、より低い濃度でも必要に応じて選択することができる。過酸化水素は例えばアントラキノン、二次アルコールなどの空気酸価などいずれの適切な供給源から入手してもよい。

過酸化水素は反応条件下で過酸化水素を発生できる物質として導入しても、あるいはそうした物質として生成しても、いずれでもよい。例えば、過酸化水素はその現場で、適切な触媒の存在下で酸素と水素の反応によって発生させてもよい。

オレフィンと過酸化水素は基本的に等モル比で用いられる。それら反応物のいずれか一方に対する過剰、あるいは過剰不足があっても望ましいエポキシ化に対

して影響はない。オレフィンと過酸化水素とのモル比は0.1 : 1から50 : 1の範囲であるが、1 : 1から10 : 1の範囲のモル比が一般的には好ましい。

実施例

Sallesら、Inorg. Chem., 33, 871-878 (1994)の手順を用いて $(n-Bu_4N)_2[PW_2O_{13}(OH)]$ に対応する塩を調製した。過酸化水素を用いた種々のオレフィンのエポキシ化は、一般的には反応物の割合を以下のように設定して行った：18 mmolのオレフィン、5%過酸化水素及び5%の水を溶媒に溶かしたもの(12 g、18 mmol H_2O_2)、及び触媒としての塩0.09 g (0.08 mmol)。プロピレンがオレフィンの場合、以下の割合が用いられた：14 g (300 mmol) プロピレン、5% H_2O_2 及び5% H_2O をアセトニトリルに溶かしたもの(42 g、62 mmol H_2O_2)、及び触媒としての塩0.5 g (0.45 mmol)。得られた結果を表1に示す。エポキシドの収率(5)は過酸化水素転化に基づくデータ。

これらの結果は本発明による方法によってプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒の両方で温和な条件下で著しく高いエポキシドに対する選択性が達成されることを示している。オレフィン反応時に同じ液相内に水が存在していることを考えるとこれは極めて驚くべきことである。通常、水はエポキシ化触媒を非活性化させるか、あるいはエポキシドと反応して、開環副産物を発生させ、それによって望ましいエポキシドの収率をかなり低下させてしまうものである。

表 1

オレフィン	有機溶媒	温度 0℃	運転時間	H ₂ O ₂ 転化率	エポキシ ド選択性
1-ヘキセン	アセトニトリル	60	2	15	87%
トランス-2-ヘキセン	アセトニトリル	60	2	25	88
cis-2-ペンテン	アセトニトリル	60	1	29	86
cis-2-ペンテン	n-ブタノール	60	1.1	52	82
cis-2-ペンテン	t-ブチル・アルコール	60	1.7	35	83
cis-2-ペンテン	1,4-ジオキサン	60	1.1	25	88
クロチル・アルコール	アセトニトリル	60	1	46	89
プロピレン	アセトニトリル	76	2.5	52	77
メチル・アルコール	アセトニトリル	60	1.1	31	85
トランス-2-ヘキセン- 1-オール	アセトニトリル	60	1.7	50	88
シクロヘキセン	アセトニトリル	60	1.1	47	90
プロピレン	4-ジオキサン	77	2.5	76	76
プロピレン	ブチル・アルコール	78	2.5	54	77
プロピレン	ブチル・アルコール	72	2.5	91	60

1：過酸化水素化に基づく

酸形状のホスフェート安定化タングステン酸化合物の触媒活性について以下の
 ように調べた。(n-Bu₄N)₂[PW₂O₁₃(OH)]の1グラム・サンプル
 を空気をゆっくり流しながら炉内で500℃の温度下に5時間放置した。元素分
 析とIR分析の結果はテトラブチル・アンモニウム・カウンターイオンが除去さ
 れたことを示している。固形物を60℃の温度下で2時間攪拌しながら5% H₂
 O₂溶液(アセトニトリル、又は1,4-ジオキサンに溶かしたもの)55gに

溶かした。その結果得られる溶液を上述べた条件下でアセトニトリル中でプロピレンをエポキシ化するために用いた。65℃の温度下で2.5時間反応させた後、過酸化水素の90%転化及び過酸化水素に対する64%の選択性が観察された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/02421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D301/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 430 161 A (BROWN ET. AL.) 4 July 1995 see claims; examples	1-20
A	US 5 274 140 A (VENTURELLO ET. AL.) 28 December 1993 cited in the application see claims; examples	1-20
A	US 4 562 276 A (VENTURELLO ET. AL.) 31 December 1985 cited in the application see column 2, line 3 - column 3, line 32; claims: examples	1-20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 September 1998		12/10/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo-rt Fax: (+31-70) 340-3015		Authorized officer Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 98/02421

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>L. SALLES ET. AL.: "31P and 183W Spectroscopic Evidence for Novel Peroxo Species in the H3⁺PM12O4O!yH2O System." INORGANIC CHEMISTRY, vol. 33, no. 5, 2 March 1994, pages 871-8, XP002078716 cited in the application see page 873, column 2, paragraph 4 - page 875, column 1, paragraph 3 -----</p>	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern (a) Application No
PCT/EP 98/02421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5430161 A	04-07-1995	BR 9206219 A	13-12-1994
		CA 2111696 A	07-01-1993
		EP 0593582 A	27-04-1994
		WO 9300338 A	07-01-1993
		JP 6508629 T	29-09-1994
US 5274140 A	28-12-1993	CA 1175055 A	25-09-1984
		CH 645638 A	15-10-1984
		DE 3027349 A	12-02-1981
		FR 2461707 A	06-02-1981
		GB 2055821 A,8	11-03-1981
		NL 8004084 A	21-01-1981
		BE 884396 A	19-01-1981
		JP 1033471 B	13-07-1989
		JP 1550041 C	09-03-1990
		JP 56018972 A	23-02-1981
US 4562276 A	31-12-1985	CA 1216134 A	06-01-1987
		DE 3375573 A	10-03-1988
		EP 0109273 A	23-05-1984
		JP 2022939 C	26-02-1996
		JP 5177143 A	20-07-1993
		JP 7047128 B	24-05-1995
		JP 1706142 C	27-10-1992
		JP 3074235 B	26-11-1991
		JP 59108793 A	23-06-1984
		US 4595671 A	17-06-1986

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW